

549, 624

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/085054 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 19/20**,
19/18

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/002394**

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. März 2004 (09.03.2004)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
10313762.9 27. März 2003 (27.03.2003) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF COATINGS AG [DE/DE]**; Glasuritstr. 1,
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

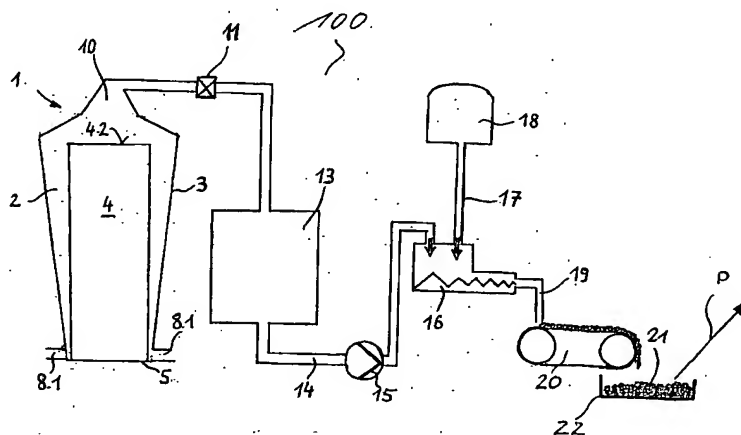
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JUNG, Werner-Alfons**
[DE/DE]; Uhrwerkerstrasse 55, 59387 Ascheberg (DE).
RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, 48153
Münster (DE). **VENS, Thomas** [DE/DE]; Bahnhofsallee
2, 46432 Velen (DE). **DANNER, Thomas** [DE/DE];
Ostring 112, 67069 Ludwigshafen (DE). **BAYER, Robert**
[DE/DE]; Steinsfurter Strasse 4, 74889 Sinsheim (DE).
BAUDER, Andreas [DE/DE]; Geierstrasse 6, 68199
Mannheim (DE). **MOURS, Marian** [DE/DE]; Beethoven-
strasse 10, 67256 Weisenheim (DE).

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POWDER COATINGS AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERLACKEN UND VORRICHTUNG FÜR SEINE DURCHFÜHRUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing powder coatings comprising the following steps: a polyaddition resin melt is produced using a Taylor reactor (1) at a temperature in excess of the melting temperature of the polyaddition resin; the polyaddition resin melt is fed to a homogenisation unit (16); a cross-linking agent is added to the homogenisation unit (16) to produce a component melt; the component melt is transferred to a cooling device (20) to solidify the melt into a finished product; the finished product is fed to a pulverising device. The invention also relates to a device according to fig. 1 for carrying out said method. Said device comprises a Taylor reactor (1) with an inlet zone (8) for supplying the process materials to produce a polyaddition resin melt and an outlet (10) for discharging the polyaddition resin melt. The device also comprises a homogenisation unit (16) with at least a first and second inlet for supplying the polyaddition resin melt that has been discharged from the Taylor reactor and the cross-linking agent, in addition to an outlet, via which a product can be discharged from the homogenisation unit (16).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken mit den folgenden Schritten: - Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze mittels eines Taylorreaktors (1) bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polyadditionsharzes; - Zuführen der Polyadditionsharzschmelze zu einer Homogenisierungsvorrichtung (16); - Zugabe eines Vernetzers zu der Homogenisierungsvorrichtung

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/085054 A1



(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(16) zum Herstellen einer Komponentenschmelze; - Abgabe der Komponentenschmelze an eine Abkühlrichtung (20) zur Verfestigung zum Endprodukt; - Zufuhr des Endprodukts zu einer Pulverisierungseinrichtung und Vorrichtung gemäß Fig. 1 zur Durchführung dieses Verfahrens mit einem Taylorreaktor (1) mit einem Einlassbereich (8) zur Zufuhr der Prozessstoffe zum Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze und mit einem Auslass (10) zur Abgabe der Polyadditionsharzschmelze, mit einer Homogenisierungsvorrichtung (16), die mindestens einen ersten und zweiten Einlass zur Zufuhr der von dem Taylorreaktor abgegebenen Polyadditionsharzschmelze und des Vernetzers sowie einen Auslass umfasst, über den ein Produkt von der Homogenisierungseinrichtung (16) abgebbbar ist.

Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken und Vorrichtung für seine Durchführung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken sowie eine zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung.

Es ist bekannt, die als Bindemittel der Pulverlacke verwendeten Festharze, vorzugsweise Polyadditionsharze, wie Polyurethane, Polyepoxide oder (Co)Polymerisate olefinisch ungesättigter Monomere, im sogenannten batch-Verfahren oder kontinuierlich herzustellen.

Beim batch-Verfahren wird zunächst mindestens ein in einem Lösungsmittel gelöstes Monomer zu einem Polyadditionsharz (co)polymerisiert, und in dem sich anschließenden strip-Vorgang wird das Polyadditionsharz zumindest im Wesentlichen von dem Lösungsmittel befreit. Bei der kontinuierlichen Herstellung werden die zur Herstellung des Polyadditionsharz notwendigen Monomeren kontinuierlich einem Reaktionsvolumen zugeführt.

Das im batch-Verfahren oder kontinuierlich hergestellte Polyadditionsharz wird auf eine Temperatur gebracht, in der es schmelzflüssig wird oder bleibt und zusammen mit einem Vernetzer coextrudiert werden kann, ggf. unter zusätzlicher Zugabe weiterer Additive, wie Lichtschutzmittel. Das Extrusionsprodukt wird dann nach Erstarrung zu dem Pulverlack fein vermahlen.

Eine Lackierung von Bauteilen mittels des Pulverlacks erfolgt dadurch, dass das Pulver – meist im elektrischen Feld unter elektrostatischer Wirkung – auf dem Bauteil niedergeschlagen wird. Anschließend wird zumindest die Pulverschicht auf eine oberhalb der Extrusionstemperatur

liegende Vernetzungstemperatur aufgeheizt, bei der durch Vernetzung aus der Pulverschicht die geschlossene Lackschicht entsteht.

5 Es hat sich nun gezeigt, dass sich, obwohl die Extrusionstemperatur niedriger als die Vernetzungstemperatur ist, bereits während des Extrusionsvorgangs unerwünschte vorvernetzte Partikel bilden. Ferner hat es sich als schwierig erwiesen, während des Extrusionsverfahrens weitere Additive wie Lichtschutzmittel etc. hinzuzufügen, was jedoch – je nach den gewünschten Eigenschaften des Pulverlacks – unverzichtbar ist.

10

Um den Anteil an vorvernetzten Partikel zu verringern, schlägt die EP 1 253 174 A1 zwecks Reduzierung der Extrusionstemperatur vor, den Vernetzer in einer zumindest zu 20 % in einem Lösungsmittel gelösten Form mit dem Harz zu coextrudieren und anschließend das Lösungsmittel unter einem reduzierten Druck zu entfernen. Die Verwendung von Lösemittel ist aber nachteilig, weil sie einen zusätzlichen Sicherheitsaufwand erfordern und entsorgt werden müssen.

15

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung zu schaffen, mit dem bzw. der der Anteil an vorvernetzten Partikeln gegenüber dem Stand der Technik reduziert ist, ohne dass es hierzu des Einsatzes von Lösungsmitteln bedarf.

25

Diese Aufgabe ist durch das in Anspruch 1 wiedergegebene Verfahren und – in ihrem konstruktiven Aspekt – durch die in Anspruch 10 wiedergegebene Vorrichtung gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

- Herstellung einer Polyadditionsharzschmelze mittels eines Taylorreaktors bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polyadditionsharzes;
- Zuführen der Polyadditionsharzschmelze zu einer Homogenisierungsvorrichtung;
- Zugabe eines Vernetzers zu der Homogenisierungsvorrichtung zum Herstellen einer Komponentenschmelze;
- Abkühlen der Komponentenschmelze zur Verfestigung zum Endprodukt;
- Pulverisieren des Endprodukts.

Die Polyadditionsharzschmelze, die erfindungsgemäß mittels eines Taylorreaktors hergestellt wird, wird im Gegensatz zum Stand der Technik nicht auf ein Kühlband gegeben und abgekühlt, sondern ohne zwischengeschalteten Kühschritt einer Homogenisierungsvorrichtung zugeführt. Dieser wird dann – vorzugsweise in pulver- oder schmelzflüssiger Form – der Vernetzer sowie gegebenenfalls mindestens ein Additiv beigemischt. Durch die geringe Viskosität der Polyadditionsharzschmelze während des Homogenisiervorganges wird eine deutlich bessere Homogenisierung der Mischung erreicht.

Besonders günstig auf den Homogenisierungsgrad wirkt es sich aus, wenn der Vernetzer ebenfalls in schmelzflüssiger Form beigefügt wird. Da zum Erreichen eines gewünschten Homogenisierungsgrades im Vergleich zu bislang bekannten Verfahren die Komponentenschmelze nur eine vergleichsweise kurze Zeit in der Homogenisierungsvorrichtung verweilen muß, reduziert sich der Anteil vorvernetzter Partikel.

Der Vernetzer kann parallel zu der Polyadditionsharzschmelze der Homogenisierungsvorrichtung zugeführt werden. Die Verweilzeit des

Vernetzers in der Homogenisierungsvorrichtung entspricht dann derjenigen der Polyadditionsharzschmelze.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, den Vernetzer zu der
5 Polyadditionsharzschmelze über einen Seitenstrang derart zuzuführen,
dass die Verweilzeit des Vernetzers in der Homogenisierungsvorrichtung
geringer ist als diejenige der Polyadditionsharzschmelze. Dies empfiehlt
sich insbesondere dann, wenn eine gleich lange Verweildauer von
Polyadditionsharzschmelze und Vernetzer in der
10 Homogenisierungsvorrichtung zu einem zu großen Anteil an vorvernetzten
Partikeln führen würde.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehene
Vorrichtung umfaßt einen Taylorreaktor mit einem Einlaßbereich zur
15 Zufuhr der Prozessstoffe zum Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze
und mit einem Auslass zur Abgabe der Polyadditionsharzschmelze.
Ferner ist eine Homogenisierungsvorrichtung vorgesehen, die mindestens
einen ersten und einen zweiten Einlass zur Zufuhr der von dem
Taylorreaktor abgegebenen Polyadditionsharzschmelze und eines
20 Vernetzers aufweist. Ferner ist die Homogenisierungsvorrichtung mit
einem Auslass versehen, über den die Komponentenschmelze – d.h. das
Gemisch aus Polyadditionsharzschmelze und Vernetzer – an eine
Kühlvorrichtung und von dort an eine Mahlvorrichtung, beispielsweise
einer Sichertermühle, insbesondere Horizontal-Prall-Sichertermühle, abgebar
25 ist.

Zwischen dem Taylorreaktor und der Homogenisierungsvorrichtung kann
eine Entgasungsvorrichtung zum Abzug von Monomerresten und Initiator-
Zerfallsprodukten aus der Polyadditionsharzschmelze eingeschaltet sein.
30 Sie ist zwingend erforderlich, wenn die Homogenisierungsvorrichtung eine
Gasabgabe nicht erlaubt, wie dies beispielsweise bei statischen Mischern

der Fall sein kann. Findet als Homogenisierungsvorrichtung ein Entgasungsextruder Verwendung, so kann auf die Entgasungsvorrichtung verzichtet werden.

- 5 Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung weist Mittel zur Zugabe mindestens eines Additivs in den Taylorreaktor und/oder in die Homogenisierungsvorrichtung auf. Letztere ist vorzugsweise als statischer Mischer oder Extruder ausgebildet, dem zumindest die Polyadditionsharzschmelze und der Vernetzer – ggf. über
- 10 einen Seitenstrang – zuführbar ist. Stoffgemische können dabei dem Taylorreaktor und/oder der Homogenisierungsvorrichtung über Mischvorrichtungen, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 60 389 A 1, Spalte 4, Zeile 55, bis Spalte 5, Zeile 34, beschrieben werden, zugeführt werden.
- 15 Der Taylorreaktor weist vorzugsweise ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen auf, das sich zu einem Auslassbereich des Reaktors öffnet. Der Taylorreaktor ist mit einem Rotor versehen, der vorzugsweise lediglich an einer seiner Stirnseiten um seine Mittellängsachse drehbar
- 20 gelagert ist. Die gelagerte Stirnseite des Taylorreaktors befindet sich vorzugsweise im engsten Bereich des Reaktionsvolumens, in dem auch der Einlassbereich vorgesehen ist. Dabei kann oder können das Reaktorgehäuse bzw. die Reaktorwand und/oder der Rotor derart ausgestaltet sein, dass der Querschnitt des ringspaltförmigen
- 25 Reaktionsvolumens vom Einlassbereich zum Auslassbereich zunächst ansteigt, der Querschnittsanstieg aber zumindest über einen Teil der Länge des Rotors nicht zunimmt, wie dies in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 50 420.2 beschrieben wird.
- 30 Ist der Auslassbereich – wie besonders bevorzugt – oberhalb des nichtgelagerten Endes des Rotors vorgesehen, und verbreitert sich –

ebenfalls besonders bevorzugt – der Auslassbereich über das Reaktionsvolumen hinaus in Durchflussrichtung oder bleibt der Auslassbereich gleich und verjüngt sich anschließend zu einem Produktionsauslass, so wird die Ausbildung von Totvolumina, in denen
5 sich die Verweilzeiten des in dem Reaktor befindlichen Reaktionsproduktes unkontrolliert verlängern würden, nahezu vollständig vermieden. Unerwünschte Reaktionen durch zu lange Verweilzeiten in dem Reaktor werden hierdurch wirksam vermieden.

- 10 Ebenfalls zur Vermeidung von Totvolumina ist an den Auslaßbereich des Taylorreaktors ein Produktauslass mit seinem größten Durchmesser angeschlossen, der sich in Durchflussrichtung der Polyadditionsharzschmelze verjüngt. Umfaßt der Produktauslass – wie
15 ebenfalls besonders bevorzugt – ein Druckhalteventil, so kann in dem Taylorreaktor ein Druck aufgebaut und ggf. geregelt werden, so dass die Polyadditionsharzschmelze kontinuierlich ausgetragen werden kann.

Die Erfindung soll nun anhand der beigefügten Zeichnungen im einzelnen beschrieben werden. Es zeigen:

20

Fig. 1 – schematisch – eine erfindungsgemäße Vorrichtung sowie
Fig. 2 eine bevorzugte Ausführungsform des einen Teil der Vorrichtung bildenden Taylorreaktors.

- 25 Die in Fig. 1 als ganzes mit (100) bezeichnete Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Pulverlacken umfaßt einen Taylorreaktor (1). Er weist ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen (2) auf, das sich in Durchflussrichtung verbreitert und durch ein Reaktorgehäuse bzw. eine
30 Reaktorwand (3) und, einen Rotor (4) und einen Reaktorboden (5) definiert ist. Im Bereich des Reaktorbodens (5), d.h. im engsten Bereich

des Reaktionsvolumens münden Zuläufe (8.1) für die Prozessstoffe in das Reaktionsvolumen (2). Beim Durchfluss durch das Reaktionsvolumen (2) findet nach oben fortschreitend die Umwandlung der Prozeßstoffe in das Produkt statt, das über einen Produktablauf (10), der zentral oberhalb des stirnseitigen Endes (4.2) des Rotors (4) angeordnet ist, abgeführt werden. In den Produktablauf (10) ist ein Druckhalteventil (11) eingeschaltet, welches den Druck in dem Reaktor vorzugsweise zwischen etwa 1 und 10 bar, typischerweise 2 bis 4 bar, hält. Nach Durchtritt des Produkts durch das Druckhalteventil (11) tritt es bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel in ein Entspannungsgefäß (13) ein, in dem Atmosphärendruck und vorzugsweise Unterdruck herrscht. Das Entspannungsgefäß (13) dient als Entgasungsvorrichtung. Durch den Druckabfall entweichen Monomerreste, die nicht im Taylorreaktor (1) umgewandelt wurden, sowie Verfallsprodukte von Initiatoren, die dem Taylorreaktor (1) zur Polymerisation der Monomere beispielsweise durch die Zuläufe (8.1) zugeführt wurden.

Das Entspannungsgefäß (13) ist vorzugsweise mit einem in der Zeichnung nicht dargestellten Düsen- oder Sprühsystem ausgerüstet, so dass beim Entspannen des unter Druck aus dem Taylorreaktor (1) über eine Düse in das Gefäß (13) geförderten Produkts schon ein Großteil der flüchtigen Anteile aus der Schmelze entweicht und über ein ebenfalls nicht dargestelltes Vakuumsystem in bekannter Weise entfernt werden kann. Eine derartige Anordnung bzw. ein derartiges Verfahren sind als „Flash-Zone“ bzw. „Flash-Verfahren“ bekannt. Entgasungsvorrichtungen sind übliche und bekannte Teilverdampfer oder Stragentgaser.

Von dem Entspannungsgefäß (13) wird das im Taylorreaktor erzeugte Polyadditionsharzschmelze über die Leitung (14) und eine in diese eingeschaltete Pumpe (15) einer Homogenisierungsvorrichtung (16) zugeführt, die in dem dargestellten Ausführungsbeispiel als statischer

Mischer mit zwei Zufuhröffnungen ausgebildet ist. An die zweite Zufuhröffnung der Homogenisierungsvorrichtung (16) ist über eine Leitung (17) ein Vorratsbehälter (18) angeschlossen, der den zur Ausbildung der Komponentenschmelze benötigten Vernetzer sowie gegebenenfalls
5 Additive in fließfähiger Form enthält. In der Homogenisierungsvorrichtung (16) werden die Polyadditionsharzschmelze und der fließfähige Vernetzer miteinander vermischt.

Wird als Homogenisierungsvorrichtung (16) ein Extruder verwendet, so
10 kann in einer weiteren und vereinfachten Form des Verfahrens die Entgasung der Polymerschmelze im Extruder (16) erfolgen. Dadurch kann Entspannungsgefäß (13) entfallen oder lediglich als Pufferbehälter genutzt werden

15 Die Komponentenschmelze wird über eine an den Extruder angeschlossene Abgabelitung (19) einer Kühleinrichtung (20) zugeführt, die hier schematisch als Kühlband dargestellt ist. Die erkaltete und damit erstarrte Komponentenschmelze (21) wird in einem Sammelbehälter (22) aufgefangen und von dort einer in der Zeichnung nicht dargestellten
20 Pulverisiervorrichtung – meist einer Pulvermühle – zugeführt, wie durch den Pfeil P symbolisiert werden soll.

Wesentlich bei dem mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtung durchgeführten Verfahren ist es, dass das von dem Taylorreaktor (1)
25 abgegebene Reaktionsprodukt, das typischerweise eine Temperatur von etwa 140° C aufweist, unter annähernd dieser Temperatur in der hiermit verbundenen schmelzflüssigen Form der Homogenisierungsvorrichtung (16) zugeführt wird. Da der Vernetzer ebenfalls in fließfähiger, d.h. insbesondere in pulverförmiger oder schmelzflüssiger Form zugeführt
30 wird, kann die Vermischung in der Homogenisierungsvorrichtung bis zu einem hohen Homogenisierungsgrad in einer so kurzen Zeit erfolgen,

dass Vernetzungsreaktionen während des Durchtritts durch die Homogenisierungsvorrichtung (16) nahezu oder völlig ausbleiben. Die von der Kühleinrichtung (20) abgegebene erstarrte Komponentenschmelze (21) enthält daher lediglich zu vernachlässigende Anteile an vorvernetzten Partikeln.

Eine bevorzugte Ausführungsform eines für die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Taylorreaktors (1) ist in Fig. 2 im einzelnen dargestellt. Er umfasst eine äußere Reaktorwand oder ein Reaktorgehäuse (3), die – wie bereits oben erwähnt – zusammen mit dem Reaktorboden (5) und dem Rotor (4) ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen (2) bildet. Der untere und gleichzeitig engste Bereich des Reaktionsvolumens (2) bildet den Einlassbereich (8), in den die seitlichen Zuläufe (8.1) münden. In den in Fig. 2 links dargestellten Zulauf ist eine Mischvorrichtung (12) integriert, so dass über diesen Zulauf (8.1) mehrere Komponenten in vorgemischtem Zustand zugeführt werden können.

Der Rotor (4) ist ausschließlich an seinem unteren, im Einlaßbereich (8) befindlichen Ende (4.1) drehbar gelagert. Dem Rotationsantrieb dient eine mit dem Rotor gekoppelte Antriebswelle (7). Die Abdichtung des Reaktionsvolumens erfolgt über eine Gleitrichdichtung (6), die zwischen dem Rotor (4) und dem Reaktorboden (5) angeordnet ist. An seiner dem drehbar gelagerten Ende (4.1) gegenüberliegenden Seite (4.2) ist der Rotor (4) nicht gelagert, so dass das ringspaltförmige Reaktionsvolumen im Bereich der oberen Stirnseite des Rotors (4) im wesentlichen totvolumenfrei in einen Auslassbereich (9) übergeht. Letzterer verjüngt sich zu einem Produktablauf (10), der wiederum konisch zulaufend in eine zum Druckhalteventil (11) führende Leitung (10.1) mündet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist oder sind das Reaktorgehäuse bzw. die Reaktorwand (3) und/oder der Rotor (4) derart ausgestaltet sein, dass der Querschnitt des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) vom Einlassbereich (8) zum Auslassbereich (9) zunächst ansteigt, der Querschnittsanstieg aber zumindest über einen Teil der Länge des Rotors (4) nicht zunimmt, wie dies in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 50 420.2 beschrieben wird.

10

Bei den Polyadditionsharzschmelzen handelt es sich vorzugsweise um die Schmelzen von Polyurethanen, Polyepoxiden und (Co)Polymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere, insbesondere Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere.

15

Die Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere können eine statistische oder alternierende Verteilung der einpolymerisierten Monomere aufweisen oder Blockmischpolymerisate oder Pfpfpmischpolymerisate sein. Sie können durch radikalische, anionische oder kationische, insbesondere radikalische, (Co)Polymerisation, Blockmischpolymerisation oder Pfpfpmischpolymerisation mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere sind acyclische und cyclische, gegebenenfalls funktionalisierte Monoolefine und Diolefine, vinylaromatische Verbindungen, Vinylether, Vinylester, Vinylamide, Vinylhalogenide, Allylether und Allylester, Acrylsäure, und Methacrylsäure und deren Ester, Amide und Nitrile und Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure und deren Ester, Amide, Imide und Anhydride.

30

Beispiele geeigneter Monoolefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Cyclobuten, Cyclopenten, Dicyclopenten und Cyclohexen.

- 5 Beispiele geeigneter Diolefine sind Butadien, Isopren, Cyclopentadien und Cyclohexadien.

- Beispiele geeigneter vinylaromatischer Verbindungen sind Styrol, alpha-Methylstyrol, 2-, 3- und 4-Chlor-, -Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- und -Butyl- und
10 tert.-Butylstyrol und -alpha-methylstyrol.

Ein Beispiel einer geeigneten Vinylverbindung bzw. eines funktionalisierten Olefins ist Vinylcyclohexandiol.

- 15 Beispiele geeigneter Vinylether sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Pentylvinylether, Allylmonopropoxylat sowie Trimethylolpropan-mono-, -di- und -triallylether.

- Beispiel geeigneter Vinylester sind Vinylacetat und -propionat sowie die
20 Vinylester der Versätsäure und anderer quartärer Säuren.

- Beispiele geeigneter Vinylamide sind N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Butyl-, N-Amyl-, N-Cyclopentyl- und N- Cyclohexylvinylamid sowie N-Vinylpyrrolidon und -epsilon-caprolactam.
25

Beispiele geeigneter Vinylhalogenide sind Vinylfluorid und -chlorid.

Beispiele geeigneter Vinylidenhalogenide sind Vinylidenfluorid und chlorid.

- 30 Beispiele geeigneter Allylether sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Phenyl- und Glycidylmonoallylether.

Beispiele geeigneter Allylester sind Allylacetat und -propionat.

Beispiele geeigneter Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure sind

5 Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Isodecyl-, Decyl-, Cyclohexyl-, t-Butylcyclohexyl-, Norbornyl-, Isobornyl-, 2- und 3-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl-, Trimethylolpropanmono-, Pentaerythritmono- und Glycidyl(meth)acrylat. Außerdem kommen noch die Di-, Tri- und Tetra-(meth)acrylate von

10 Ethylenglykol, Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butylenglykol, Dibutylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit in Betracht. Allerdings werden sie nicht alleine, sondern immer in untergeordneten Mengen gemeinsam mit den monofunktionellen Monomeren verwendet.

15

Beispiele geeigneter Amide der Acrylsäure Methacrylsäure sind (Meth)Acrylsäureamid sowie (Meth)Acrylsäure-N-methyl-, -N,N-dimethyl-, -N-ethyl-, -N-propyl-, -N-butyl-, -N-amyl-, -N-cyclopentyl- und -N-cyclohexylamid.

20

Beispiele geeigneter Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Beispiele geeigneter Ester, Amide, Imide und Anhydride der Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sind Maleinsäure-, Fumarsäure- und

25 Itaconsäuredimethyl-, -diethyl-, -dipropyl- und -dibutylester, Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäurediamid, Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäure-N,N'-dimethyl-, -N,N,N',N'-tetamethyl-, -N,N'-diethyl-, -N,N'-dipropyl-, -N,N'-dibutyl-, -N,N'-diamyl-, -N,N'-dicyclopentyl- und -N,N'-dicyclohexyldiamid, Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäureimid und

30 Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäure-N-methyl-, -N-ethyl-, -N-

propyl-, -N-butyl-, -N-amyl-, -N-cyclopentyl- und -N-cyclohexylimid sowie Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäureanhydrid.

- 5 Vorzugsweise werden die olefinisch ungesättigten Monomere so ausgewählt, dass (Meth)Acrylat(co)polymerisate, bevorzugt (Meth)Acrylat(co)polymerisate, besonders bevorzugt (Meth)Acrylatcopolymerisate und insbesondere Methacrylatcopolymerisate resultieren.
- 10 Die vorstehend beschriebenen Monomeren können radikalisch, kationisch oder anionisch polymerisiert werden. Vorteilhafterweise werden sie radikalisch polymerisiert. Hierzu können die üblichen und bekannten anorganischen Radikalstarter oder Initiatoren wie Wasserstoffperoxid oder Kaliumperoxodisulfat oder die üblichen und bekannten organischen
- 15 Radikalstarter oder Initiatoren wie Dialkylperoxide, z.B. Di-tert.-Butylperoxid, Di-tert.-amylperoxid und Dicumylperoxid; Hydroperoxide, z.B. Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid; Perester, z.B. tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat und tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Bisazoverbindungen
- 20 wie Azobisisobutyronitril; oder C-C-Starter wie 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan oder -hexan verwendet werden. Es kommt indes auch Styrol in Betracht, das die Polymerisation auch ohne Radikalstarter thermisch initiiert.
- 25 Für die Herstellung der Polyadditionsharzschmelzen wird mindestens eines der vorstehend beschriebenen Monomere über einen seitlichen Zulauf (8.1) in den Einlassbereich (8) des erfindungsgemäßen Taylorreaktors (1) dosiert. Vorzugsweise werden mindestens einer der vorstehend beschriebenen Radikalstarter oder Initiatoren vorzugsweise
- 30 zusammen mit mindestens einem Monomeren über einen weiteren seitlichen Zulauf zudosiert.

Das Monomer oder die Monomeren werden in dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2) zumindest teilweise unter den Bedingungen der Taylorströmung polymerisiert. Das resultierende flüssige
5 Polyadditionsharz wird aus dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2) in den Auslassbereich (10) und von da aus in den Produktablauf (10.1) gefördert und über das Druckhalteventil (11) ausgetragen.

Vorzugsweise sind in einem Teil des ringspaltförmigen
10 Reaktionsvolumens (2) oder im ganzen ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2), insbesondere im ganzen ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2), die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt. Dabei können sowohl laminare als auch turbulente Taylorwirbelströmungen entstehen oder Zwischenformen von laminar bis
15 turbulent.

Die Temperatur des Reaktionsmediums kann breit variieren und richtet sich insbesondere nach dem Monomeren mit der niedrigsten Zersetzungstemperatur, nach der Temperatur, bei der die
20 Depolymerisation eingesetzt, sowie nach der Reaktivität des oder der Monomeren und der Initiatoren. Vorzugsweise die Polymerisation bei Temperaturen von 100 bis 200, bevorzugt 130 bis 180 und insbesondere 150 bis 180 °C durchgeführt.

25 Die Polymerisation kann unter Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise liegt der Druck bei 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 25 und insbesondere 1 bis 10 bar.

Die Durchlaufzeit kann breit variieren und richtet sich insbesondere nach
30 der Reaktivität der Monomeren und der Größe, insbesondere der Länge, des erfindungsgemäßen Taylorreaktors. Vorzugsweise liegt die

Durchlaufzeit bei 10 Minuten bis 2 Stunden, insbesondere 20 Minuten bis 1 Stunde.

Es ist ein ganz besonderer Vorteil, dass der Umsatz der Monomeren > 70 Mol% ist. Überraschenderweise können Umsätze > 80, bevorzugt > 90, besonders bevorzugt > 95, ganz besonders bevorzugt > 98 und insbesondere > 98,5 Mol% problemlos erzielt werden. Dabei kann sich, wie dies bei der Polymerisation in Masse üblich ist, die kinematische Viskosität ν mindestens verzehnfachen, insbesondere mindestens

10 verhundertfachen.

Das Molekulargewicht der Polyadditionsharze kann breit variieren und ist im wesentlichen nur durch die maximale kinematische Viskosität ν bei der der Taylorreaktor (1) zumindest in Teilbereichen die Bedingungen der

15 Taylorströmung aufrechterhalten kann, begrenzt. Vorzugsweise liegen die zahlenmittleren Molekulargewichte der in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Polyadditionsharze bei 800 bis 50.000, bevorzugt 1.000 bis 25.000 und insbesondere 1.000 bis 10.000 Dalton. Vorzugsweise ist die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts < 10,

20 insbesondere < 8.

Beispiel

Die Herstellung eines Pulverlacks

25

Der verwendete Taylorreaktor (1) wies ein ringspaltförmiges Volumen (2) von 2,3 Liter sowie im unteren Bereich eine Spaltbreite von 8 mm und im oberen Teil von 32 mm auf. Der Rotor (4) war insgesamt 567 mm lang. Vom Einlassbereich (8) her gesehen, stieg die Spaltbreite des

30 ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) auf einer Strecke des Rotors (4) von 222 mm von 8 mm auf 32 mm an. Auf der restlichen Strecke von 345

mm blieb die Spaltbreite bis zum Auslassbereich konstant bei 32 mm. Alle Anlagenteile waren über einen Doppelmantel (3) beheizbar. Dieser war unterteilt in zwei Heizzonen im Reaktorteil, wobei im unteren Teil über das Heizmedium Thermalöl eine Temperatur von 170° C und im oberen Teil eine Temperatur von 140°C im Heizmantel vorgegeben wurden. Der Auslassteil (10) war ebenfalls über den Heizmantel auf 140° beheizt.

Der Taylorreaktor (1) wurde vollständig mit dem organischen Lösungsmittel Shellsol A gefüllt, um über das Druckhalteventil (11) den für die Polymerisation notwendigen Druck aufzubauen und die Polymerisationstemperatur einzustellen. Die Reaktormanteltemperatur wurde auf 170°C im unteren Bereich eingestellt. Der Rotor (4) wurde vor der Zudosierung der Zuläufe (8.1) in Betrieb genommen, die Drehzahl betrug 500 min⁻¹. Das organische Lösemittel wurde anschließend durch die Monomer- und Initiatorzuläufe verdrängt. Der Vorlauf an Copolymerisat wurde verworfen.

Für die Copolymerisation wurden zwei Zuläufe I und II in der unten aufgeführten Zusammensetzung verwendet.

Tabelle 1: Stoffliche Zusammensetzung der Zuläufe I und II

	Stoff	Anteil
Zulauf I	Styrol	24,2%
	Methylmethacrylat	29,1%
	Glycidylmethacrylat	27,1%
Zulauf II	Tert. Butylcyclohexylacrylat	16,5%
	Mercaptoethanol	0,2%
	Di-tertbutylperoxid	0,7%
	Di-tert-amylperoxid	2,2%

Der Zulauf I wurde mit einem Massenstrom von 92,8 g/min und der Zulauf II mit einem Massenstrom von 22,6 g/min vermischt. Die resultierende Mischung I + II wurde mit einem Massenstrom von 115,4 g/min in den Einlassbereich (8) eindosiert. Die Vermischung und Zudosierung erfolgte
5 über rechnergesteuerte Kolbenmembranpumpen. Während der Polymerisation wurde der Druck per Hand am Druckhalteventil geregelt.

Das nach dem Vorlauf resultierende Copolymerisat wurde über das Druckhalteventil (11) kontinuierlich ausgetragen und über ein isoliertes
10 Rohr in ein beheiztes Entspannungsgefäß (13) (Pufferbehälter) geleitet. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Copolymerisats lag bei 2768 Dalton und sein massenmittleres Molekulargewicht bei 8351 Dalton. Die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts betrug demnach 3,0. Der Umsatz, ermittelt mit Hilfe der Gaschromatographie, lag bei 98,8 %. Die
15 Schmelzviskosität des Polymerisat bei 170 °C bei 3,2 Pas.

Aus dem Entspannungsgefäß (13) wurden die geringen Anteile Restmonomere sowie Initiatorzerfallsprodukte mittels Vakuum entfernt.

20 Mittels einer Zahnradpumpe (15) wurde die Polymerschmelze mit 6,9kg/h in einen statischen Mischer (16) gepumpt. Parallel dazu wurde aus einem zweiten, auf 135°C beheizten Behälter (17) eine Mischung aus Vernetzer und Additiven (siehe Tabelle 2) ebenfalls über eine Zahnradpumpe über die Leitung (17) mit 2,5kg/h in den statischen Mischer dosiert.

25

30

Tabelle 2: Stoffliche Zusammensetzung der Mischung aus Vernetzer und Additiven

Rohstoff	Gew.Anteil %	
Dodecandisäure	87,89	
Handelsüblicher UV-Absorber auf Triazinbasis	7,45%	
Handelsüblicher Radikalfänger Basis sterisch gehindertes Amin (HALS)	3,73%	
Handelsübliches Entgasungsmittel (benzoinhaltig)	2,24%	
Handelsübliches Antivergilbungsmittel	7,45%	
Handelsübliches Antivergilbungsmittel auf Phosphitbasis	0,92%	
Handelsübliches Verlaufsmittel auf Polysiloxanbasis	1,12%	

- 5 Der statische Mischer (16) bestand aus einem Stahlrohr mit einer Packung aus Sulzer-SMX-Mischelementen, Durchmesser der Mischelemente 8mm, Gesamtlänge der Packung 120mm.

- 10 Die schmelzehomogenisierte Mischung (21) wurde nach Austrag (19) aus dem statischen Mischer auf der Kühlvorrichtung (20) sofort abgekühlt, vorzerkleinert und in dem Behälter (22) gesammelt.

Anschließend wurde das Grobgut auf einer Laborzerkleinerungsmühle (P) auf eine Feinheit von X50 ~ 40 – 60µm gemahlen.

15

- Der so erhaltene Pulverklarlack wurde auf Stahlbleche, die mit einer kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung, einem wässrigen Füller (während 20 min bei 155°C eingebrannt) und einem handelsüblichen Wasserbasislack (während 10 min bei 80°C vorgetrocknet) vorbeschichtet waren, mittels Corona-Pulverlackpistole
- 20

appliziert und während 30 min bei 150° C eingebrannt. Die so erhalten Pulverklarlackierung hatte einen hohen Glanz von 91° sowie eine sehr gute Lösemittelbeständigkeit (200 Doppelhübe im Methylethylketon-Test).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken, mit den folgenden Schritten:

5

- Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze mittels eines Taylorreaktors (1) bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polyadditionsharzes;
- Zuführen der Polyadditionsharzschmelze zu einer Homogenisierungsvorrichtung (16);
- Zugabe eines Vernetzers zu der Homogenisierungsvorrichtung (16) zum Herstellen einer Komponentenschmelze;
- Abgabe der Komponentenschmelze an eine Abkühleinrichtung (20) zur Verfestigung zum Endprodukt;
- Zufuhr des Endprodukts zu einer Pulverisierungseinrichtung P.

10

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyadditionsharzschmelze vor dem Eintritt in die Homogenisierungsvorrichtung (16) entgast wird.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des Vernetzers in pulver- oder schmelzflüssiger Form erfolgt.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer parallel zu der Polyadditionsharzschmelze der Homogenisierungsvorrichtung (16) zugeführt wird.

30

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer zu der Polyadditionsharzschmelze

über einen Seitenstrang der Homogenisierungsvorrichtung zugeführt wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierung statisch erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierung dynamisch erfolgt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Additive dem Vernetzer und/oder der Polyadditionsharzschmelze zugeführt werden.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyadditionsharze Polyurethane, Polyepoxide oder (Co)Polymerisate olefinisch ungesättigter Monomere sind.
- 20 10. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
mit einem Taylorreaktor (1) mit einem Einlaßbereich (8) zur Zufuhr der Prozeßstoffe zum Herstellen einer Polyadditionsharzschmelze und mit einem Auslass (10) zur Abgabe der Polyadditionsharzschmelze,
25 mit einer Homogenisierungsvorrichtung (16), die mindestens einen ersten und zweiten Einlaß zur Zufuhr der von dem Taylorreaktor abgegebenen Polyadditionsharzschmelze und des Vernetzers sowie einen Auslaß umfaßt, über den ein Produkt von der
30 Homogenisierungseinrichtung (16) abgebar ist.

- 11.Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Zulauf vom Taylorreaktor (1) zur Homogenisierungsvorrichtung (16) eine Entgasungsvorrichtung (13) eingeschaltet ist.
- 5 12.Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierungsvorrichtung (16) ein Extruder mit mindestens zwei Zufuhröffnungen ist.
- 10 13.Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierungsvorrichtung (16) ein Entgasungsextruder mit mindestens zwei Zufuhröffnungen ist.
- 14.Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierungsvorrichtung (16) ein statischer Mischer ist.
- 15 15.Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Entgasungsvorrichtung ein Entspannungsgefäß umfasst.
- 20 16.Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass dem Entspannungsgefäß (13) ein Druckhalteventil (11) vorgeschaltet ist.
- 17.Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass Mittel zur Zugabe mindestens eines Additivs in
25 den Taylorreaktor (1) und/oder in die Homogenisierungsvorrichtung (16) vorgesehen sind.
- 18.Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Taylorreaktor (1) ein ringspaltförmiges
30 Reaktionsvolumen (2) aufweist, das sich zu einem Auslassbereich (9) öffnet.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Taylorreaktor (1) einen Rotor (4) umfaßt, der an einer seiner Stirnseiten drehbar gelagert ist.
- 5
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Einlassbereich (8) im engsten Bereich des Reaktionsvolumens (2) des Taylorreaktors (1) vorgesehen ist.
- 10
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslassbereich (9) oberhalb des nichtgelagerten Endes (4.2) des Rotors (4) vorgesehen ist.
- 15
22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktorgehäuse bzw. die Reaktorwand (3) und/oder der Rotor (4) derart ausgestaltet ist oder sind, dass der Querschnitt des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) vom Einlassbereich (8) zum Auslassbereich (9) zunächst ansteigt, der Querschnittsanstieg aber zumindest über einen Teil der Länge des Rotors (4) nicht zunimmt.
- 20
23. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslassbereich (9) sich über das Reaktionsvolumen (2) hinaus in Durchflussrichtung verbreitert oder gleich bleibt und sich anschließend zu einem Produktauslass (10) verjüngt.
- 25
24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Produktauslass (10) sich mit seinem größten Durchmesser an den Auslassbereich (9) anschließt und sich in Durchflussrichtung verjüngt.
- 30

Fig. 1

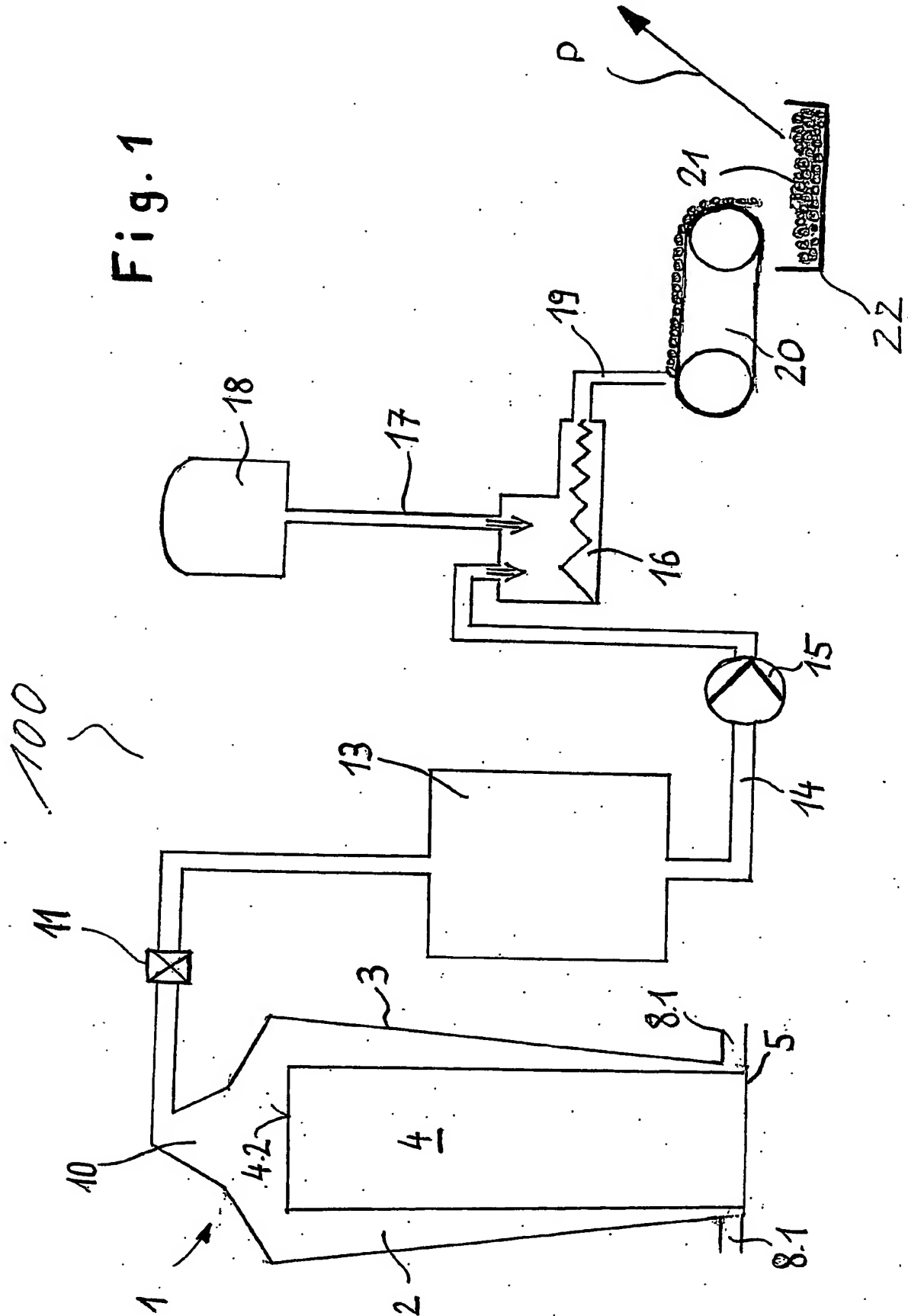
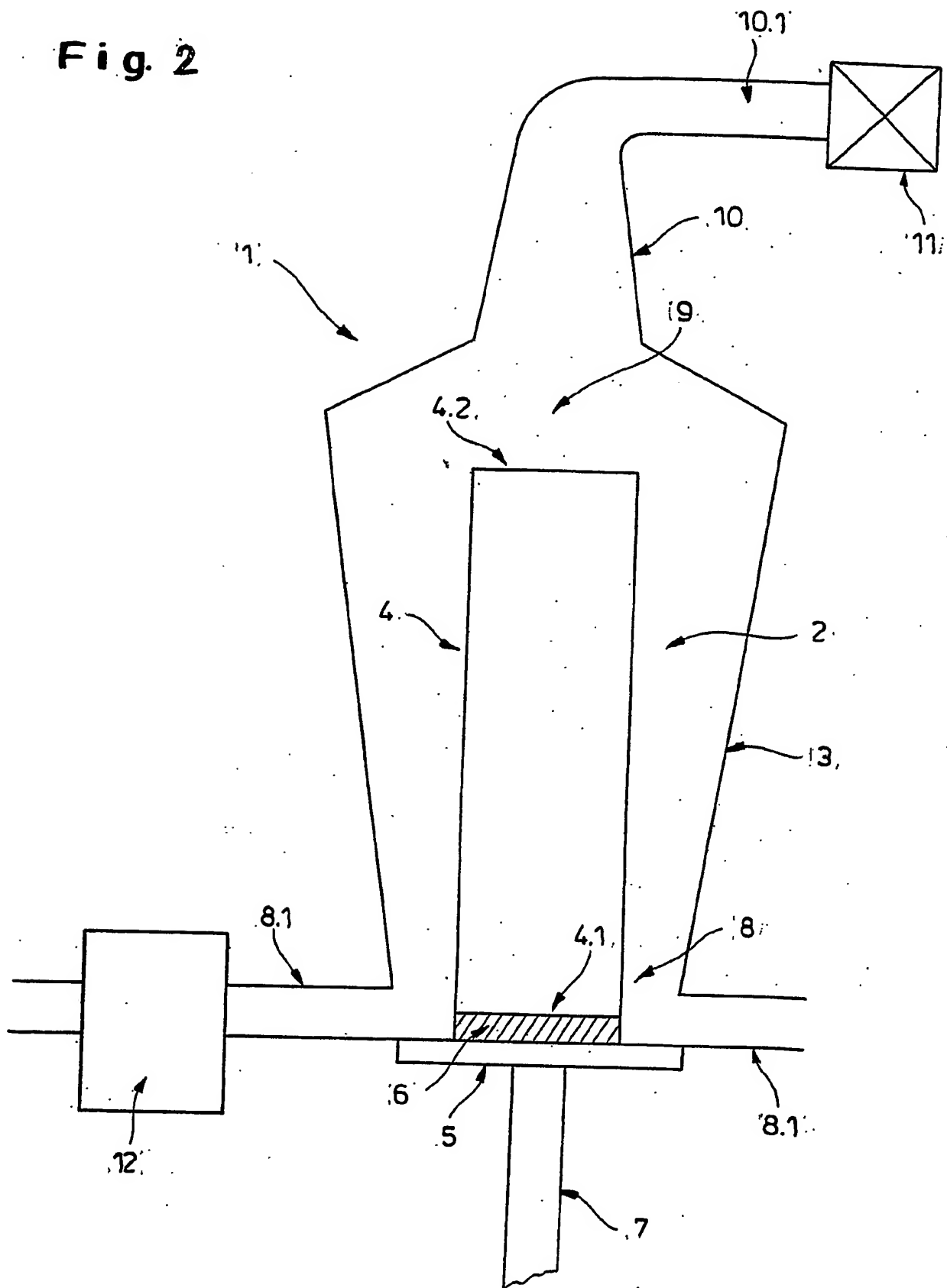


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/002394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J19/20 B01J19/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 60 389 A (BASF COATINGS AG) 5 July 2001 (2001-07-05) the whole document	1, 10
A	EP 0 684 264 A (BAYER AG) 29 November 1995 (1995-11-29) the whole document	1, 10
P, A	DE 101 49 015 A (BASF COATINGS AG) 24 April 2003 (2003-04-24) paragraph '0045!	1, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2004

Date of mailing of the international search report

27/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lapeyrere, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002394

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19960389	A	05-07-2001	DE 19960389 A1	05-07-2001
EP 0684264	A	29-11-1995	DE 4418149 A1	30-11-1995
			DE 59500937 D1	11-12-1997
			EP 0684264 A2	29-11-1995
			ES 2108515 T3	16-12-1997
			JP 8041135 A	13-02-1996
DE 10149015	A	24-04-2003	DE 10149015 A1	24-04-2003
			WO 03031056 A1	17-04-2003
			EP 1432509 A1	30-06-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J19/20 B01J19/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 60 389 A (BASF COATINGS AG) 5. Juli 2001 (2001-07-05) das ganze Dokument	1,10
A	EP 0 684 264 A (BAYER AG) 29. November 1995 (1995-11-29) das ganze Dokument	1,10
P,A	DE 101 49 015 A (BASF COATINGS AG) 24. April 2003 (2003-04-24) Absatz '0045!	1,10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

21. Juli 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

27/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lapeyrere, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBEREICH I

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Nationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002394

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19960389	A	05-07-2001	DE	19960389 A1	05-07-2001
EP 0684264	A	29-11-1995	DE	4418149 A1	30-11-1995
			DE	59500937 D1	11-12-1997
			EP	0684264 A2	29-11-1995
			ES	2108515 T3	16-12-1997
			JP	8041135 A	13-02-1996
DE 10149015	A	24-04-2003	DE	10149015 A1	24-04-2003
			WO	03031056 A1	17-04-2003
			EP	1432509 A1	30-06-2004